



Universitat de Lleida

TREBALL FINAL DE GRAU



ESCOLA
POLITÈCNICA SUPERIOR
UNIVERSITAT DE LLEIDA
INSPIRING THE FUTURE

Estudiant: Raúl López Expósito

Titulació: Grau en Enginyeria Química

Títol de Treball Final de Grau: Consideracions sobre la formulació d'engreixos a partir d'intermedis d'origen natural

Director/a: Rosa Cuadros Domènech – Francina Izquierdo Buera

Mes: Juliol

Any: 2020

Resum

Aquest treball es basa en l'estudi de diferents tipus d'engreixos procedents d'intermedis naturals, és a dir, engreixos elaborats a partir d'olis/greixos d'origen natural (animal i vegetals) que s'utilitzen en el procés d'engreix en l'adobament de la pell.

En la primera part del treball es realitza un recull d'informació sobre el procés d'adobament de la pell i de manera àmplia s'explica el procés realitzat durant l'etapa d'engreix des del punt de vista químic (reaccions que es donen, com afecta al cuir el procés...). Es descriu la composició de cada tipus de greix existent.

Seguidament es realitza una descripció del procés de tractament dels greixos naturals, concretament el procés d'oxisulfitació que té com a finalitat realitzar emulsions amb els greixos i aconseguir ser solubles en aigua.

A la part experimental del treball s'engreixen 5 mostres de pell (3 mostres amb bases d'origen natural i 2 amb productes elaborats a partir de les bases d'origen natural) i es determina la qualitat d'aquestes. Un cop realitzats els engreixos a les pells es valoren les propietats que aquests els hi confereixen per mitjà d'una valoració visual i de tacte. Es determinen quines característiques donen la pell cada tipus de greix i en funció d'això es concreten les situacions on cada engreix és el més apropiat.

També es determina la quantitat de Cr(VI) que conté la pell per estudiar l'efecte que els greixos naturals poden tenir en la formació d'aquest element.

Es mostren les diferents alternatives que existeixen a l'hora de realitzar l'anàlisi quantitatiu de Cr(VI) en pell, des de mètodes complexos fins a processos "ràpids" i senzills.

Es determina la quantitat de Cr(VI) que presenta cada mostra de pell per mitjà de HPLC. En funció dels resultats obtinguts es dictamina la idoneïtat de cada variant de l'experiment a l'hora de realitzar un engreix per evitar possibles positius de Cr(VI).

Finalment s'interpreten els resultats obtinguts a la part experimental i s'exposen les conclusions formulades en base als resultats i es dona resposta a les qüestions formulades al llarg de la realització del treball.

Abstract

This work is based on the study of different kinds of fat liquors made of natural raw materials, all in all, fat liquors made of oils with a natural origin (animal and vegetal..) that are used in the fat liquor step into the leather tanning process.

In the first part of the work a gather of information is realized about the whole tanning process and the fat liquoring step is widely explained by the chemical point of view (reactions that take place, how this step affects the leather..). Every oil composition is described.

Next to that a description of the treatment made to the natural oils during the oxidized-sulphitation process in order to be able to make emulsions with the fats and give them the ability to be soluble on water.

At the experimental part of the work, 5 samples are fatliquored (3 with a natural base and 2 with a product completely formulated) and is determined the quality of them. When the fatliquor part is done the proprieties of the leather are evaluated by a visual and tactile examination. Is determined what kind of characteristics gives to the leather the fatliquor used and because of that is specified in what kind of situation is every fatliquor the most suitable to use.

Is also determined the amount of Cr(VI) contained on the sample in order to study the effect that may be caused by the natural fatliquors to the contribution to the formation of this element.

All the different ways to analyze the Cr(VI) are also explained, from the more precise ones to the easiest and fastest ones.

All the leather samples are analyzed with the HPLC and with the results obtained there is a explanation about how suitable is every fat liquor to use in order not to show positive results on the Cr(VI) analysis.

Finally the results obtained are discussed and conclusions exposed based on the results. The answers of all the questions made during the work are explained.

Índex

Resum	1
Abstract	2
Índex de Taules	6
Objectiu	7
Antecedents	8
Introducció	10
1.Procés de fabricació de la pell	11
1.1 <i>Salat</i>	11
1.2 <i>Remull</i>	12
1.3 <i>Pellam</i>	12
1.4 <i>Encalat</i>	12
1.5 <i>Descarnat</i>	12
1.6 <i>Desencalat</i>	13
1.7 <i>Rendit</i>	13
1.8 <i>Desengreix</i>	13
1.9 <i>Piquelat</i>	13
1.10 <i>Adobament</i>	13
1.11 <i>Escorregut</i>	14
1.12 <i>Dividit</i>	14
1.13 <i>Rebaixat</i>	14
1.14 <i>Neutralitzat</i>	14
1.15 <i>Readobament</i>	15
1.16 <i>Tintura</i>	15
1.17 <i>Engreix</i>	16

1.18	Assecatge	16
2.	Funció de l'engreix de la pell	17
2.1	Mecanisme d'engreix.....	18
2.1.1.	Tipus de processos d'engreix	18
2.2	Factors que afecten al procés d'engreix	19
2.3	Incidències en el procés d'engreix.....	21
2.3.1	Defectes al cuir	21
3.	Intermedis d'origen natural.....	23
3.1	Origen	23
3.1.1	Oli de colza	24
3.1.2	Oli de peix	25
3.1.3	Oli de llard de porc.....	26
3.2	Processos de transformació del greix natural: Oxisulfitació	28
3.2.1	Oxidació i sulfitació (Rinaldi, 2017)	28
3.3	Formulacions dels engreixos	30
3.4	Influència de l'engreix en la formació de Cr(VI)	30
4.	Anàlisi de Crom(VI).....	32
4.1	Normativa actual sobre l'anàlisi de Cr(VI)	32
4.1.1	Mètode ISO 17075-1 (Iso et al., 2018a)	33
4.1.2	Mètode ISO 17075-2:(Iso et al., 2018b)	33
4.2	Kits de detecció de Cr(VI)	33
4.2.1	Material necessari per l'ús del kit:	34
4.2.2	Procés de determinació:	35
5.	Part experimental	36
5.1	Aplicació intermedis oxisulfitats d'origen natural.....	36
5.2	Determinació de Cr(VI) en assaigs A,B i C	38
5.2.1	Valoració dels resultats:	38
5.3	Determinació Cr(VI) en assaigs D i E	40
5.3.1	Valoració dels resultats	41
5.4	Avaluació de les propietats de la pell.....	42
6.	Conclusions	44
7.	Bibliografia	45

Índex d'il·lustracions

<i>Il·lustració 1. Àcid oleic</i>	<i>24</i>
<i>Il·lustració 2. Àcid eicosapentanoic(EPA)</i>	<i>25</i>
<i>Il·lustració 3. Àcid palmític.....</i>	<i>26</i>
<i>Il·lustració 4. Sulfatació i oxisulfatació (Luo et al., 2011).....</i>	<i>28</i>
<i>Il·lustració 5. Possibles reaccions de polimerització.....</i>	<i>29</i>
<i>Il·lustració 6. Mecanisme d'envelliment 1.....</i>	<i>31</i>
<i>Il·lustració 7. Mecanisme d'envelliment 2.....</i>	<i>31</i>
<i>Il·lustració 8. Cartutx de decoloració.....</i>	<i>34</i>
<i>Il·lustració 9. Xeringues de vidre recomanades</i>	<i>34</i>
<i>Il·lustració 10. Reacció de Cr(VI) amb difenilcarbazida(Angelina Hormaza Anaguano, 2013)</i>	<i>35</i>
<i>Il·lustració 11. Taula comparativa de mostres.....</i>	<i>35</i>

Índex de Taules

<i>Taula 1. Fórmula d'engreix d'una pell de xai(Saranya et al., 2020).....</i>	<i>18</i>
<i>Taula 2. Composició en àcids grassos de l'oli de colza.....</i>	<i>24</i>
<i>Taula 3. Composició en àcids grassos de l'oli de peix</i>	<i>26</i>
<i>Taula 4. Composició en àcids grassos de l'oli de llard de porc(Jansen et al., 2015).....</i>	<i>27</i>
<i>Taula 5. Comparació de saturació i insaturació entre olis.....</i>	<i>27</i>
<i>Taula 6. Fórmula del procés utilitzat</i>	<i>37</i>
<i>Taula 7. Anàlisi de Cr(VI) en assaigs A,B i C</i>	<i>38</i>
<i>Taula 8. Fórmula del procés utilitzat en les mostres D,E</i>	<i>40</i>
<i>Taula 9. Anàlisi de Cr(VI) en assaigs D i E</i>	<i>40</i>
<i>Taula 10. Anàlisi de Cr(VI) en assaigs A,B,D,E.....</i>	<i>41</i>
<i>Taula 11. Avaluació de les propietats de les pells.....</i>	<i>43</i>

Objectiu

En aquest TFG es realitzarà un estudi sobre el tractament de la pell amb diferents greixos de procedència natural amb els quals s'elaboraran engreixos que posteriorment s'utilitzaran en el procés d'adobament de les pells.

Per mitjà d'aquest treball es busca trobar una relació entre els engreixos (origen i tractament) i la presència de Cr(VI) a la pell per tal de poder detectar quins factors poden tenir influència en la formació de Cr(VI).

Dins de la gamma de matèries primeres d'origen natural (oli de peix, oli de colza i oli de llard de porc) s'estudien les composicions de cadascuna d'elles, així com les propietats que confereixen cada tipus a la pell, de manera que es pugui elaborar una connexió amb els resultats obtinguts al final de l'estudi.

Respecte a les matèries primeres també es considera el procés de transformació d'aquestes (oxisulfitació), amb el qual es confereix al greix una polaritat necessària per a realitzar l'emulsió que s'utilitzarà durant el procés d'engreix. Aquesta emulsió ha de ser estable en les condicions de treball requerides i presentar resultats de garanties al procés d'engreix de les pells.

Per mitjà d'aquest treball s'intenta determinar si un engreix adequadament formulat pot garantir la no formació de Cr(VI) a la pell, malgrat la utilització de bases oxisulfitades d'origen natural. Es realitza una comparativa entre diferents matèries primeres d'origen natural per a veure quina és la millor alternativa en quant a la possible presència de Cr(VI) a la mostra engreixada i a les propietats que presenta aquesta. Així doncs, donar resposta a la pregunta de si realment es poden utilitzar engreixos naturals i obtenir bons resultats pel que fa a propietats de la pell i a la vegada no donar valors de Cr(VI) per sobre dels marges legislatius.

L'opció de testar greixos naturals sense tractar com a possible matèria principal d'un engreix queda descartada donat que sense la polaritat necessària aquest no pot penetrar a l'interior de la pell i complir el seu propòsit que és lubricar les fibres de col·lagen presents al cuir.

Antecedents

L'article "*How to avoid Cr (VI) formation in leathers?*" publicat a l'any 2001 (Leather international, 2001) indica que existeixen diferents aspectes que tenen influència en la formació de Cr(VI) a la pell acabada, que tenen relació amb el procés de neutralització, el procés de readobament, el rentat final del producte i com a part més important amb el procés d'engreix, el qual s'analitza en aquest treball.

Entre d'altres aspectes s'ha analitzat la relació que té la detecció de crom hexavalent amb el pH de neutralització de la mostra, els agents readobants utilitzats durant l'adobatge o l'ús que se'n fa del Cr(III) durant el procés. A més cal destacar la importància que té l'etapa de desengreix de la pell a l'inici del tractament ja que la presència inicial de greix per no estar eliminat en la seva totalitat afavorirà la presència de Cr(VI) a la pell.

El procés d'oxidació del crom s'ha analitzat en molts articles d'investigació com "*Fatliquor influence on ageing and chrome VI formation*" (Leather international, 2007) on es mostren els diferents paràmetres que evolucionen al llarg del procés d'oxidació com és el cas del "engroguiment" que pateix la pell, la mala olor que es desprèn o la disminució de la temperatura de contracció.

En definitiva, hi ha diferents factors a tenir en compte però un dels quals destaca sobre la resta, la formació de crom hexavalent com a conseqüència del greix utilitzat durant el procés d'engreix, ja que és l'etapa on més presència hi ha d'aquest producte i en la qual aquest es pot oxidar i provocar que el crom present a la pell passi de ser trivalent a hexavalent, amb la qual cosa es provoca la situació que es vol evitar, la presència de Cr(VI) a la pell.

Aquesta part del procés s'ha estudiat de manera exhaustiva degut a que és una etapa on més possiblement es pot generar aquesta d'oxidació del crom amb la que s'obtenen resultats per sobre de les exigències màximes de quantitats de crom hexavalent en les pells.

S'han realitzat diversos estudis per tal de poder identificar els diferents factors relacionats amb l'engreix que tenen influència en el procés de formació de Cr(VI) a la pell un cop acabada. Es basen en observar l'evolució de la formació de Cr(VI) a la pell en condicions controlades (variables de l'entorn com temperatura i temps). S'analitza si la pell ha patit alguna anomalia al llarg del procés d'adobatament, com pot ser un procés de desengreix incomplet o haver estat engreixada amb un engreix realitzat sense cap tipus d'antioxidant i si aquest fet té relació amb la presència de crom hexavalent. (Tegtmeyer & Kleban, 2014)

A l'article "*Synthesis of Fat Liquor Through Fish Waste Valorization, Characterization and Applications in Tannery Industry*" (Saranya et al., 2020) es detalla com es pot elaborar un engreix a partir d'oli de peix i obtenir un producte viable ecològic i econòmicament.

A un altre estudi "*Evaluation of the leather fatliquoring potential of sulphonated Afzelia africana aril cap oil*" (Nkwor & Ukoha, 2020), es mostra un engreix fet a partir d'oli vegetal. En definitiva, es conclou que és possible obtenir bons productes d'engreix a partir de matèries primes naturals.

D'altra banda, també s'han realitzat estudis en l'àmbit de la detecció del Cr(VI) a les pells un cop tractades, en aquest cas hi ha articles com "*A simple test to determine the propensity of a sample of leather to the formation of chromium(VI)*" (Font et al., 2018) on s'expliquen els mètodes de detecció d'aquest element a la pell un cop ja adobada.

Introducció

La indústria de la pell cada dia està en constant evolució per a realitzar productes més segurs per al consumidor final i més respectuosos amb el medi ambient. Totes les etapes del procés d'adobament de la pell estan en un moment de canvi per tal de satisfer els requeriments d'un mercat cada cop més exigent.

Hi ha problemàtiques que s'arrossegueu des de fa anys com és el cas del contingut de Cr(VI) en les pells que arriben al consumidor final. Al ser un element categoritzat com a cancerigen, cada dia es busquen alternatives o variants del procés que puguin evitar la formació i/o proliferació d'aquest element a la pell. (Manich et al., 2005)

Aquesta possible formació està directament relacionada amb les diferents etapes del procés d'adobament, de la pell on destaca la fase d'engreix que té una rellevant importància.

Segons la procedència de l'engreix utilitzat es mostren canvis en l'aspecte de la pell i en les propietats d'aquesta. La formació de Cr(VI) també pot estar relacionada amb els productes utilitzats, el procés d'engreix, el procés inicial de desengreix o les condicions de conservació de la pell durant tot el procés.

Avui en dia es troben dos tipus d'engreixos diferenciats per la procedència del greix utilitzat com a matèria prima: els greixos naturals i els sintètics.

Els d'origen natural s'obtenen a partir de tractaments químics amb els quals es dona una certa polaritat al greix i es torna miscible en aigua i preparat per a formar emulsions amb ell. Dins dels tractaments possibles hi ha diferents tipus: sulfonació, oxisulfitació, sulfocloració, sulfatació...

En aquests processos de tractament dels greixos on es transformen en substàncies miscibles en dissolvents polars hi ha una part important que és la del control del procés, on s'analitzen diferents aspectes del producte com el % de SO_3 i d'altres variables que mostren si el procés de sulfatació, per exemple, s'està realitzant de manera correcta o si ha sorgit alguna anomalia que ha provocat que no es produeixi o es doni de manera parcial i això impliqui que el procés s'hagi de tornar a repetir.

En aquest cas, el treball es centra en l'oxisulfitació/sulfitació, que és el procés utilitzat en el tractament del greix de procedència natural amb el qual s'han realitzat els engreixos que s'han utilitzat a la part experimental.

D'altra banda, en el cas dels engreixos sintètics obtinguts a partir de substàncies no naturals no requereixen de tractaments previs ja que es fabriquen amb les propietats requerides pel seu ús, tot i que els resultats després del procés d'engreix no són tan positius com els obtinguts amb engreixos naturals, és per això que aquests són més comuns a la indústria. (Prado Pasos, 2020)

1. Procés de fabricació de la pell

En primer lloc es parteix d'una pell crua, que s'acaba d'extreure de l'animal. Cal dir que el procés d'adobament variarà en funció del tipus de pell. Les quantitats de productes a utilitzar seran molt diferents partint de la base de que el gruix de la pell ja no serà el mateix.

La pell pot presentar els següents defectes com a conseqüència de les vivències que ha pogut patir l'animal abans d'ésser mort a l'escorxador:

- Marques de foc: deixa fortes cicatrius a la pell, i deixa aquesta part del cuir inutilitzable.
- Infestació per insectes, com per exemple les mosques dels bovins: deixen petits forats al llarg de tota la superfície que queden com a cicatriu després de que es desprengui la larva.
- Infestació per paparres: causen dany a la flor del cuir i poden contagiar a la resta del bestiar.

Per tant, s'han d'adoptar les següents mesures per tal d'afavorir una bona cura del bestiar i poder obtenir les pells en les millors condicions possibles a l'hora d'extreure-les:

- Neteja periòdica del camp, eliminant vegetació i/o residus que puguin causar ferides a l'animal
- Revisió periòdica de la salut dels animals
- Cuidar la higiene dels animals per evitar la proliferació d'insectes que puguin causar ferides.

1.1 Salat

Un cop s'obté la pell sencera s'haurà de conservar a l'escorxador per tal de poder protegir l'estructura d'aquesta en front dels atacs bacterians causats pels agents externs i el propi procés natural de putrefacció de la pell un cop mort l'animal. Aquest procés de conservació pot mantenir la pell en bones condicions fins que es realitzi el procés d'adobament.

El sistema més utilitzat avui dia és el salat, que consisteix en deshidratar la pell tirant grans quantitats de sal per tal de poder evitar que les bactèries tinguin un medi propici per a desenvolupar-se i puguin causar defectes. El procés de salat s'ha de realitzar com a màxim unes 4h després d'haver extret la pell de l'animal.

La pell es sala tirant grans quantitats de clorur de sodi per la part de la carn i es deixa un temps per tal de que es dissolgui i arribi per difusió a les estructures que ha de conservar. Es recomana utilitzar sal nova i no reutilitzada, ja que aquesta podria portar bactèries de l'animal amb el qual s'ha realitzat aquest procés anteriorment. (BASF, 1985)

1.2 Remull

El següent pas és el remull, amb el que es busca que la pell torni a tenir el seu gruix natural ja que les pells provinents de l'escorxador presenten un grau d'hidratació molt poc propici pel procés d'adobament de la pell.

S'ha de tenir en consideració que un cop les pells s'hidraten tornen a ser susceptibles de patir atacs per les bacteries proteolítiques.

S'utilitza sulfur sòdic i carbonat sòdic, el procés de rentat i remull dura unes 18h aproximadament. El interval de temps és variable en funció del tipus de pell a tractar.

Un cop les pells han passat pel procés de remull, es realitza una preparació pel procés d'adobament, el pellam.

1.3 Pellam

Aquest procés té com a finalitats:

- Eliminar el pèl.
- Afavorir un inflament de la pell que promogui que l'estructura reticular s'afluixi i així poder descarnar/dividir amb més facilitat la pell
- Estovar les fibres de col·lagen per donar reactivitat de la pell
- Saponificació parcial dels greixos naturals que conté la pell

El pellam es fa mitjançant una solució de sulfur sòdic i hidròxid de calci durant 24h rodant en un bombo. En alguns casos excepcionals es pot realitzar aquest procés de depilació conservant el pèl. (BASF, 1985)

1.4 Encalat

Procés que consisteix en posar productes alcalins com per exemple hidròxid de calci, tensioactius, peròxids... en contacte amb la pell en un agitador (bombos, molinetes...) per tal de poder afavorir una futura i millor penetració dels productes a l'interior de la pell i homogeneïtzar la concentració de productes a totes les zones de la pell. (Morera, 2002). És un procés pel qual s'addiciona al bany calç apagada a una temperatura al voltant dels 21 °C.

1.5 Descarnat

Operació mecànica que reben les pells amb la finalitat d'eliminar possibles restes de carn que no s'han eliminat a la part inicial del procés quan es separa la pell de la resta de l'animal.

Aquest procés es realitza mitjançant una màquina de descarnar, que consisteix en una màquina amb unes fulles en espiral que separen el teixit adipós i la resta del múscul deixant una superfície de la pell neta i uniforme.

1.6 Desencalat

Amb aquest procés s'elimina la calç absorbida als capil·lars, continguda al bany de pellam i dissolta als líquids que estan retinguts als espais interfibrilars. La pell durant aquesta part del procés també pateix un desinflament important i un ajust del pH.

El procés consisteix en un bany de entre 25-35 °C i la durada variarà en funció de cada tipus de pell i de les concentracions de calç que tingui. En funció d'aquestes variables necessitarà més temps o menys per tal d'eliminar la calç en la seva totalitat. (BASF, 1985)

1.7 Rendit

Procés pel qual els enzims afluixen les fibres de la pell i desinflen aquesta, amb la considerable degradació dels greixos naturals presents a la pell. Quan més tova i caiguda es vol que sigui la pell, més intens haurà de ser aquest procés previ al piquelat. Es realitza per mitjà d'enzims derivats del pàncrees, bacteries o fongs.

1.8 Desengreix

La quantitat de greix present de forma natural a la pell de l'animal pot causar anomalies durant les etapes d'adobament de la pell donades les interaccions que pot generar amb els productes utilitzats.

Com a conseqüència de l'alta humitat, els canvis de temperatura o una mala neutralització del cuir, poden aparèixer taques de greix a la pell adobada al crom. Aquestes es poden eliminar si es realitza un procés intens de desengreix per mitjà de productes emulsionants dels greixos naturals com a tractament previ al procés d'adobament.

1.9 Piquelat

La finalitat d'aquest procés és disminuir el pH de la pell abans de fer l'adobament amb sals metàl·liques o productes vegetals. Es realitza un tractament amb sal i àcid per regular la pell en tripa a un valor de pH inferior a 3,8. Així s'evita una alcalinitat residual de processos anteriors que provocaria que els passos posteriors com l'adobament només es realitzessin a la superfície i per tant això provoqués defectes a la flor. (Cueronet, n.d.)

1.10 Adobament

És la part del procés que té com objectiu conservar la pell i mantenir-la anys en bones condicions. Aquest procés es pot fer mitjançant sals metàl·liques o components vegetals, les propietats de la pell variaran considerablement en funció del tipus d'agents per adobar que s'utilitzin. La finalitat del procés és impedir que el cuir es podreixi i millorar la seva aparença i les seves propietats físiques.

Hi ha diferents variants del procés d'adobament, tot i que el 80% aproximadament del total és adobament al crom.

L'adobament al crom presenta avantatges com un molt bon nivell de qualitat de la pell i una alta rendibilitat econòmica respecte a altres processos d'adobament.

La problemàtica que es presenta en aquest cas és la possible oxidació del crom trivalent a crom hexavalent, un producte restringit per ser considerat perillós per a la salut.

L'alternativa més utilitzada al crom és l'adobament amb sals d'alumini, que no deixa de ser un adobament amb metalls però s'evita el problema de la possible formació del crom hexavalent. En aquest cas dona lloc a un producte de color blanc conegut com a "wet white". És un adobament molt més feble que l'adobament amb crom i per tant les propietats que presentarà la pell adobada no seran igual que les que presenta un adobat "wet blue". Fet que cal tenir en compte per al futur desenvolupament del producte i el procés de transformació de la pell.

L'altra alternativa a l'adobament amb sals metàl·liques és l'adobament vegetal, el qual es realitza amb substàncies vegetals anomenades tanins que actuen com a agents adobants de la pell.

Com a tanins més utilitzats es troben els extractes de pi, de sumac, de mimosa, d'alzina... En general presenten una gran astringència i confereixen al cuir una coloració en concret. (Morera, 2002)

1.11 Escorregut

Un cop s'acaba el procés d'adobament es porta la pell a un cavallet durant 24/48h per tal d'acabar de fixar els productes que s'han introduït durant tot el procés. Tot seguit la pell es porta a la màquina d'escórrer, on es passa per uns rodets que ajudaran a extreure una quantitat de l'aigua que queda a l'interior de la pell. En aquesta operació, es passa d'un 70-75% de contingut d'aigua a la pell a un 50-55%.

1.12 Dividit

És una operació mecànica en la qual es fa passar la pell per unes fulles que la separaran en dos capes, és un procés que es pot donar després del pellant (divisió en tripa) o després de l'adobament (divisió en crom/blau).

1.13 Rebaixat

L'objectiu principal del rebaixat és aconseguir uniformitat al gruix de tota la pell per tal de poder realitzar una aplicació dels productes més uniforme a tota la superfície de la pell.

1.14 Neutralitzat

Aquest procés té com a objectiu poder fixar els productes afegits en les etapes anteriors del procés com l'engreix o l'adobament. Aquest procés també neutralitza els àcids lliures presents a la pell i formats durant els passos anteriors.

Es realitza en un bany, per mitjà de productes neutralitzants com el bicarbonat sòdic, neutralitzants i emmascarants com el formiat sòdic i readobants com els sintans auxiliars. (BASF, 1985)

Quan es realitza la neutralització es permet una penetració regular dels readobants i els colorants, fet que possibilita evitar que la flor es sobrecarregui i així es pot evitar la possible proliferació de defectes a aquesta.

1.15 Readobament

És un procés pel qual es tornen a aplicar productes adobants a la pell amb la finalitat de proporcionar un conjunt de propietats a la pell que d'altra manera no tindria, com per exemple una millor hidrofugació o una igualació de la tintura. Confereix també a la pell un valor afegit que es podrà traduir en un marge de benefici més alt en una futura venda al client.

Com a agents readobants més utilitzats es troben els següents:

- Minerals: sals de crom, alumini i zirconi
- Vegetals: extractes de mimosa i castanyer
- Resines: aniòniques, catiòniques i acríliques
- Altres: aldehids, silicats i polifosfats

1.16 Tintura

La finalitat d'aquesta etapa és donar el color desitjat a la pell, es pot utilitzar aquesta part del procés per dissimular defectes existents a la pell, es busca una penetració dels productes profunda, ja que no interessa que es quedin tots a la superfície de la pell.

El cuir es pot tenyir mitjançant l'ús de bombo, molineta, màquina de tenyir, tenyit a pistola, màquina de rodets...

Els colorants s'uneixen al cuir:

- Mitjançant enllaços electrostàtics entre els grups amino lliure de la proteïna i els grups d'àcid sulfònic dels colorants
- Ponts d'hidrogen entre els hidrògens actius del colorant i els grups azo del colorant
- Forces de Van der Waals entre el colorant i la proteïna
- Enllaços covalents coordinats entre el colorant i els complex del crom

El pH del cuir i el seu punt isoelectric (valor de pH on la càrrega neta de la molècula és zero) tindran una gran influència en el procés de tinció del cuir, per tant les condicions de treball variaran en funció d'aquests dos aspectes. (BASF, 1985)

1.17 Engreix

És l'últim procés de tota la cadena de tractament aquós de la pell abans de realitzar l'assecatge d'aquesta. S'incorporen substàncies greixoses a la pell als espais interfibrilars per donar lloc a un cuir més suau i flexible.

Es confereix a la pell més resistència a la tracció, millor impermeabilitat i una millor flexibilitat. Tot dependrà del tipus d'engreix utilitzat.

Les propietats que adquireix i millora la pell un cop realitzat el procés d'engreix són:

- Tacte.
- Un cuir més tou.
- Flexibilitat.
- Resistència a la tracció.
- Allargament.
- Permeabilitat l'aire i al vapor d'aigua.
- Impermeabilitat a l'aigua (variable segons l'engreix utilitzat).

1.18 Assecatge

L'assecatge és la part final del procés, es basa en deixar la pell 24/48h reposant en un cavallet per tal d'aconseguir que els productes acabin de fixar-se correctament a l'interior de la pell.

Per tal d'assecar la pell hi ha diferents mètodes: les cambres d'assecatge, el túnel d'assecatge o l'assecatge al buit.

A partir d'aquí es procedeix a fer un retall de les parts que no interessin del producte i es realitzaran els acabats pertinents a la pell a on es tenen diferents opcions per a conferir a la pell un aspecte o un altre, unes propietats o unes altres, en definitiva donar a la pell una sèrie de "retocs" finals que donaran lloc al producte desitjat.

La fase d'acabat és aquella on es realitzen les últimes operacions a les pells amb les que es confereixen les característiques finals al article. Es divideix en dos processos, el primer inclou operacions com l'assecatge o l'estovament. El segon subprocés inclou les operacions que es donen des de la pigmentació fins a l'expedició del producte.

2.Funció de l'engreix de la pell

Els engreixos confereixen a la pell una reducció de les forces de fricció, millorant així la capacitat de resistència a esforços de tensió que es tradueix en un augment de la flexibilitat i suavitat al tacte, evitant així possibles trencaments a la flor de la pell com a conseqüència de l'aplicació d'esforços.

L'engreix de les pells es basa en utilitzar una barreja d'olis i agents emulsionants que s'introdueixen a la matriu de la pell prevenint així l'adhesió de les fibres durant el procés d'assecatge al qual es sotmet la pell al final del procés d'adobament d'aquesta. Quan la pell s'asseca, l'aigua present als espais interfibril·lars desapareix, afavorint que els elements interns que formen l'estructura de la pell s'adhereixin entre si. El principi d'actuació es basa en el recobriment amb una capa de greix a la superfície de les fibres de col·lagen de la pell. (Kalyanaraman et al., 2012)

L'ús d'olis sintètics està augmentant avui en dia degut a que tenen una capacitat emulsionant superior en comparació als greixos naturals. A més, es necessita una quantitat menor d'aquests per obtenir el mateix resultat que amb naturals.

En general aquests engreixos sintètics s'aconsegueixen mitjançant la sulfocloració de parafines per tal de transformar-les en parafines sulfoclorades. Aquests engreixos sintètics però, presenten problemes de degradació, ja que són cadenes altament saturades. També tenen problemes a l'hora de tractar els residus generats durant el procés d'adobament de la pell i això desemboca en una problemàtica de tipus ambiental que provoca que actualment, tot i tenir millors característiques per a realitzar el procés d'engreix, s'utilitzin olis naturals en substitució dels sintètics.

S'utilitzen majoritàriament olis naturals modificats en forma d'emulsions.(Saranya et al., 2020)

Les emulsions s'obtenen gràcies a una modificació de les molècules d'oli a les quals se'ls hi adhereix un grup soluble en aigua (grup polar) com poden ser grups sulfats o fosfats. Les propietats de l'engreix variaran en funció de les propietats que tingui l'oli vegetal que s'utilitzi per a realitzar l'emulsió.

Un oli serà més o menys adient per a formar una emulsió depenent de la seva abundància, el color i la olor que aquest desprengui(Nkwor & Ukoha, 2020)

Com a exemple de fórmula d'engreix en un procés d'adobament, s'indica una formulació de pell de xai (Saranya et al., 2020). A continuació es mostra una taula amb el percentatge de producte utilitzat respecte al pes escorregut de la pell.

Es realitza un augment de la temperatura per tal d'afavorir l'estabilitat de l'emulsió durant el procés d'engreix i a continuació s'adhereix àcid fòrmic per tal de fixar l'engreix introduït a l'interior i a la superfície de la pell.

Process	% offer	Chemicals	Temperature (%)	Time (min)	Remarks
Washing	200	Water	35	15	Pour bath
	0.5	Wetting agent			
Neutralization	100	Water	35	60	pH 5.2
	0.5	Sodium formate			
	0.5	Sodium bicarbonate			
Fatliquoring	150	Water	55	60	Pour bath
	10	Fatliquoring agent			
Fixing	1	Formic acid	28	30	
Washing	200	Water	28	15	Pour bath

Taula 1. Fórmula d'engreix d'una pell de xai(Saranya et al., 2020)

2.1 Mecanisme d'engreix

Durant aquest procés es poden distingir dos tipus de procediment diferents, l'opció d'engreix sense bany i amb bany.

També es poden classificar segons l'adobat del cuir(crom o vegetal).

2.1.1. Tipus de processos d'engreix

a) Procediment sense banys

- **Oliat:** s'utilitza majoritàriament per cuirs adobats al vegetal, pesats i que han patit el procés de batanat. Té com a objectiu evitar la migració de tanins no fixats a la superfície de la flor, així s'evita un enfosquiment del color i s'aconsegueix una flor més suau.
- **Engreix en fred:** S'utilitza en pells retallades en quadres, en cuirs allissats i humits. Pel costat de la carn s'unta a mà una capa d'una barreja de greixos orgànics i minerals (les parts fluïxes de la pell reben menys tractament). És un procés poc utilitzat a l'actualitat.
- **Engreix amb aire calent:** S'utilitza en cuirs adobats vegetalment. Aquests es porten a un bombo de batanat amb una entrada d'aire calent i en contacte amb una barreja de greixos, gràcies a les altes temperatures s'afavoreix l'evaporació de l'aigua i s'accelera la penetració dels greixos en la pell. S'ha de regular la temperatura ja que a partir dels 50 °C es poden presentar cremades a les pells.
- **Immersió:** Utilitzat en cuirs adobats al crom en casos molt puntuals. Es basa en introduir cuir sec en una barreja de greixos a 85 °C. Malauradament la distribució del greix no serà uniforme ja que es fixarà més a les zones que presenten una flor més oberta.

- b) Procediments amb bany: El mètode principal utilitzat a l'actualitat, és du a terme en un bany dins d'un bombo. Per norma general, es treballa a partir de barreges de greixos on la seva composició dependrà bàsicament de les exigències de cada cuir o de les propietats que es vulguin conferir a la pell un cop acabat el procés d'engreix. El greix incorporat al bany es fixarà a la pell gràcies a l'acció mecànica del bombo i a les condicions del bany com per exemple la temperatura o la velocitat de gir del propi bombo.

- **Engreix de cuir adobat al crom:**

El cuir adobat al crom representa més d'un 80% de la totalitat dels cuirs. Aquest procés requereix d'una barreja acurada de greixos per tal de poder conferir a la pell un cert grau de suavitat i que aquesta sigui tova en certa manera depenent de les exigències del producte final. S'ha d'aconseguir una emulsió de greixos estable, que no es pugui trencar ja que en aquest cas no es podria donar el procés d'engreix amb garanties i es produiria una adhesió de les gotes d'emulsió a la superfície de la pell. Com a conseqüència d'aquest procés d'engreix deficient la pell no tindria la suficient capacitat d'absorció pels posteriors processos d'acabats i com a conseqüència no es podria continuar el procés per aconseguir un producte amb suficient qualitat.

Pel procés d'engreix s'utilitzen bombos rotatoris ràpids (14-18 r.p.m) on s'afegeix entre un 20 i un 200% d'aigua en referència al pes escorregut de la pell a 50-60°C. Un cop s'afegeix la barreja de greixos i es deixa un temps determinat, s'afegeix un 1-2% d'àcid fòrmic per acabar de fixar el greix a la pell i aconseguir una millor absorció d'aquest.

- **Engreix del cuir adobat al vegetal:**

Aquest tipus de cuir s'engreixa per mitjà de processos com immersió, oliat i engreix en fred. En aquest cas si s'engreixa amb un bany es farà per mitjà d'una emulsió d'aigua i greixos. A major quantitat de greix major penetració, per tant els agents emulsionants tindran una gran importància en aquest procés per tal d'evitar que es trenquin les emulsions i el procés d'engreix es pugui donar amb totes les garanties. Un factor molt important a l'hora de determinar la capacitat d'absorció dels greixos que tindrà la pell és el contingut d'aigua de la pell, ja que en quantitats superiors al 3,5 % sobre el pes de la pell en sec, es dificulta en gran mesura el procés d'absorció. Els greixos de tipus aniònic travessen fàcilment el cuir d'adobament vegetal, si es busca un engreix superficial s'haurà d'utilitzar un engreix de tipus catiònic.

2.2 Factors que afecten al procés d'engreix

- **Característiques del cuir:**

Cada cuir té la seva pròpia distribució de les fibres i densitat dels teixits, i aquests aspectes no són uniformes al llarg de tota la peça, així que s'experimentaran diferències d'absorció dels productes al llarg de tota la superfície. En algunes zones els greixos penetraran més que en altres, així doncs és un factor a tenir en compte a l'hora de planificar el procés productiu.

- **Temperatura:**

La temperatura té influència directa en l'absorció dels engreixos, així com en els productes químics que els formen. En la majoria dels casos, les emulsions que es formen tenen el seu punt òptim a temperatures elevades (50-60 °C), per tant si es treballa a temperatures inferiors es dificulta aquest procés d'emulsió. En alguns casos es treballa en fred per qüestions de costos, així doncs s'utilitzen engreixos especials per a treballar en aquestes condicions de temperatura.

- Volum del bany:

La quantitat de temps que la pell estigui en remull tindrà influència en la quantitat de l'engreix que absorbirà, és una relació directament proporcional, a més temps més absorció. Si s'augmenta també la velocitat de rotació del bombo, aquesta quantitat absorbida també augmentarà.

També hi ha una influència, segons la concentració de l'engreix, ja que al tenir un bany amb més concentració, la part de la flor tindrà més absorció de l'engreix, ja que la densitat de fibres és major.

En el cas d'executar un bany curt les condicions d'absorció de l'engreix canvien substancialment, ja que la part que absorbirà una major quantitat d'aquest engreix serà la part contrària, la carn.

A més la concentració del bany té influència sobre el engreix diferencial entre el costat flor i el costat carn.

A més bany, el engreix tindrà lloc preferentment sobre el costat flor en el qual la densitat de les fibres és més gran. A menor dilució, bany curt, els greixos actuaran preferentment sobre el costat carn. D'acord a l'espessor i tipus de cuir es treballa en banys d'entre 50-200% i, tenint en compte les aigües residuals, es prefereix cada vegada més procediments de banys curts.

Altres aspectes que poden tenir influència sobre el procés són:

- La presència excessiva de sals neutres a la pell, que poden afavorir un trencament de l'emulsió
- El procés d'adobat i piquelat que ha patit la pell
- El tipus d'agents readobants utilitzats

Mesures per afavorir un procés d'engreix correcte:

- Preparar les emulsions correctament.
- Controlar estrictament el valor de pH del bany previ a l'engreix.
- Controlar l'esgotament dels banys d'engreix al final dels mateixos.
- No barrejar crupons amb faldilles, caps o altres.
- Mantenir una càrrega constant al bombo.
- Control dels processos previs, els quals també han de mantenir la reproductibilitat i especialment pel que fa a la valor de el pH.
- Vetllar perquè la temperatura del bombo es mantingui constant des de l'inici de l'operació fins al final

2.3 Incidències en el procés d'engreix

- Precipitació d'emulsions de greix:

Es pot donar com a conseqüència d'una forta càrrega catiònica del cuir, un valor baix del pH al bany o un alt contingut d'electròlits al bany. S'expressa en la pell per mitjà de taques de greix.

- Trencament de les emulsions dels engreixos:

Aquest aspecte ve causat per anomalies en les condicions de pH o temperatura que es donen a l'entorn de treball o que es donen durant la interacció entre els diferents components de l'emulsió. Si succeeix aquest fet, el cuir es mostrarà sec i dur ja que no haurà penetrat l'engreix de la manera desitjada.

- Engreix excessiu a la superfície:

Quan la superfície de la flor té una excessiva càrrega catiònica o el pH del bany/cuir és molt baix l'engreix es pot quedar a la superfície concentrat, en aquests casos això desemboca en una distribució gens uniforme del greix quedant aquest majoritàriament a la superfície, formant en molts casos taques de greix a la superfície.

- Saponificació del greix:

Fenomen causat per una inestabilitat dels greixos, que reaccionen amb les sals metàl·liques lliures o amb calç, causa unes taques a la pell difícils d'eliminar.

2.3.1 Defectes al cuir

- Secreció de resines:

Quan s'utilitzen en gran proporció olis de peixos altament oxidatius en condicions altes de pH, humitat i temperatura, es poden formar secrecions de resina al costat de la flor, sobretot en cuirs adobats de forma vegetal.

- Taques de greix:

Es dona quan els greixos es saponifiquen o no es distribueixen de manera uniforme, així com quan s'utilitza una quantitat pobre d'aquests o quan el procés de desengreix no s'ha realitzat correctament. En aquest cas apareix un enfosquiment de la pell generalitzat, amb un excés de greix a la superfície i un tacte oliós.

- Oxidació de greix i polimerització:

En el cas d'utilitzar greixos amb una gran quantitat d'insaturacions (olis de peix), aquests tenen una gran predisposició a oxidar-se, fenomen que produeix un olor a ranci quan s'acaba el procés productiu.

- Sabons de greix:

Quan s'utilitzen emulsions inestables d'engreix, la interacció amb les sals metàl·liques lliures pot provocar una saponificació, fet que causa l'aparició d'unes taques blanquinoses i irregulars a la superfície del cuir.

- Dissociació de greix:

Especialment els greixos amb àcids de tipus esteàric poden patir una dissociació hidrolítica que provoca l'aparició de cristalls blancs a la superfície del cuir i provoquen una possible corrosió de les parts metàl·liques que s'adhereixin a l'article de pell en la part final del procés.

- Enduriment del cuir

Es pot donar quan s'utilitzen greixos amb una alta capacitat ressecant, especialment els engreixos formats a partir de productes de base vegetal, que confereix a l'article de pell una alta duresa i rigidesa.

- Engreix excessiu:

Aquest defecte es dona quan s'utilitza una quantitat excessiva de greix, que provoca un tacte greixós a la part de la flor i pot comportar problemes d'adherència dels productes que s'aplicaran en etapes futures del procés de producció. (BASF, 1985)

3. Intermedis d'origen natural

3.1 Origen

Els greixos biològics s'originen totalment o parcialment de dos tipus diferents de subunitats bioquímiques: grups cetoacil ($R-CO-R$) i isoprè ($CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$) (*Ácidos grasos*, n.d.)

Segons el seu origen es poden classificar en:

Olis vegetals: són uns compostos orgànics obtinguts a partir de llavors o altres parts de les plantes, estan compostos per àcids grassos de diferents tipus. La proporció d'aquests àcids grassos i les seves diferents característiques, són les que els hi donen les propietats als diferents olis vegetals.

Alguns productes tendeixen a l'oxidació i amb això a la formació d'una olor forta i desagradable. Els olis es poden classificar segons:

1. Olis assecants: oli de llinosa, oli de llavor de cànem
2. Olis semi secants: oli de colza
3. Olis no secants: oli d'oliva, oli de ricí

Olis animals: els olis d'origen animal són els que s'obtenen de teixits animals i s'utilitzen en la producció dels engreixos pel procés d'adobament o productes per alimentació com la mantega.

1. Animals marins: olis de foca, olis de peix (Bacallà, salmó)
2. Animals terrestres: oli de mantega de porc

Ceres: les ceres biològiques són èsters dels àcids grassos de cadena llarga ($C_{14}-C_{36}$) amb alcohols de pes molecular elevat, és a dir, de cadena llarga (C_{16} a C_{30}). Són molècules que s'obtenen per esterificació, una reacció química entre un àcid carboxílic i un alcohol.

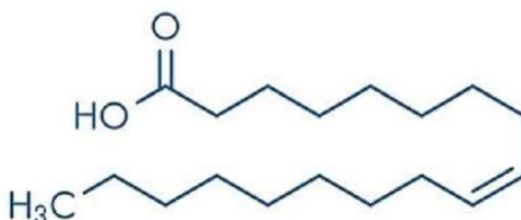
1. Vegetals: cera de carnauba
2. Animals: cera d'abelles

Mitjançant un anàlisi de cromatografia de gasos es pot determinar la composició d'aquests i en quina proporció els contenen (Luo et al., 2011)

A continuació, per mitjà d'unes taules s'indica la composició en àcids grassos dels olis utilitzats en aquest TFG (oli de colza, oli de peix i oli de llard de porc):

3.1.1 Oli de colza

És un oli extret a partir de la llavor de colza, que s'utilitza sobretot al nord d'Europa com a condiment. Està compost bàsicament per àcid oleic, un àcid gras monoinsaturat de la sèrie omega 9. És una alternativa al oli de gira-sol en molts dels usos d'aquest.



Il·lustració 1. Àcid oleic

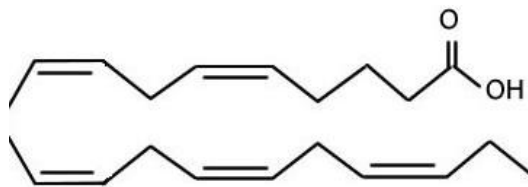
Aquesta taula mostra la composició en àcids grassos de l'oli de colza:

Àcid	Fórmula molecular	Percentatge (%)
Àcid palmític	$C_{16}H_{32}O_2$	16.2
Àcid heptanodecanoic	$C_{17}H_{32}O_2$	0.9
Àcid linolènic	$C_{18}H_{30}O_2$	2.7
Àcid linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	15.2
Àcid oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	54.2
Àcid esteàric	$C_{18}H_{36}O_2$	6.3
Àcid gadoleic	$C_{20}H_{38}O_2$	2.6
Àcid araquídic	$C_{20}H_{40}O_2$	1.2

Taula 2. Composició en àcids grassos de l'oli de colza

3.1.2 Oli de peix

Aquest oli pot tenir moltes procedències diferents: salmó, tonyina, arengada. L'oli de peix destaca per tenir com a àcids grassos majoritaris l'àcid palmític, l'àcid oleic i l'EPA (àcid eicosapentanoic).



Il·lustració 2. Àcid eicosapentanoic(EPA)

A la següent taula es detalla la composició en àcids grassos d'un oli de peix:

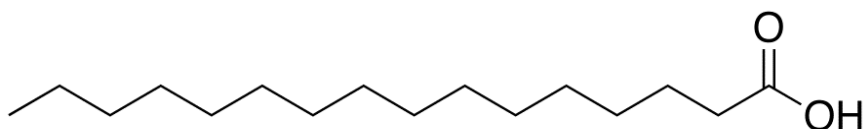
Àcid	Fórmula molecular	Percentatge (%)
Àcid mirístic	$C_{14}H_{28}O_2$	5.6
Àcid palmitoleic	$C_{16}H_{30}O_2$	7.8
Àcid palmític	$C_{16}H_{32}O_2$	15.4
Àcid margàric	$C_{17}H_{34}O_2$	3.2
Àcid esteàric	$C_{18}H_{36}O_2$	4.6
Àcid oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	13.9
Àcid gadoleic	$C_{20}H_{38}O_2$	7.1
Àcid eicosapentanoic (EPA)	$C_{20}H_{30}O_2$	14.7
Àcid heneicosapentanoic	$C_{21}H_{32}O_2$	5.4

Àcid erúic	$C_{22}H_{42}O_2$	9.4
Àcid ducosahexanoic (DHA)	$C_{22}H_{32}O_2$	12.9

Taula 3. Composició en àcids grassos de l'oli de peix

3.1.3 Oli de llard de porc

L'oli de llard de porc destaca pel seu alt contingut en greixos saturats (35%), major que el de les altres alternatives. El seu àcid gras majoritari és l'àcid palmític amb un 25 % aproximadament del total de la seva composició.



Il·lustració 3. Àcid palmític

En aquesta taula s'indica el percentatge d'àcids grassos en llard de porc:

Àcid	Fórmula molecular	Percentatge (%)
Àcid mirístic	$C_{14}H_{28}O_2$	1.5
Àcid palmitoleic	$C_{16}H_{30}O_2$	3.2
Àcid palmític	$C_{16}H_{32}O_2$	24.9
Àcid esteàric	$C_{18}H_{36}O_2$	11.8
Àcid oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	43
Àcid linolènic	$C_{18}H_{30}O_2$	11.3

Àcid linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	0.9
Àcid gadoleic	$C_{20}H_{38}O_2$	1.3

Taula 4. Composició en àcids grassos de l'oli de llard de porc(Jansen et al., 2015)

A la següent taula s'indica la proporció d'àcids saturats i insaturats de cada oli. Es pot observar que és el greix de porc el que presenta un major grau de greixos saturats, l'oli de colza és el que té una major proporció de greixos mono insaturats i l'oli de peix té més quantitat de greixos poliinsaturats que les altres dos alternatives. En resum, cada oli té una composició diferenciada de la resta la qual cosa es traduirà en una diferència entre les propietats que conferiran a les pells amb les que siguin utilitzats com engreixos.

Oli	Saturats (%)	Mono insaturats(%)	Poliinsaturats(%)
Colza	24.7	59.3	18
Peix	27.8	39.2	33
Porc	35.2	51.3	13.5

Taula 5. Comparació de saturació i insaturació entre olis

3.2 Processos de transformació del greix natural: Oxisulfatació

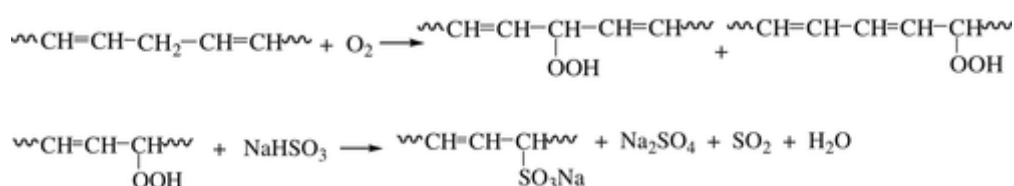
3.2.1 Oxidació i sulfatació (Rinaldi, 2017)

El principi del mecanisme es basa en fer reaccionar els olis amb aire a alta temperatura que provoca la formació d'hidroperòxids i epòxids, els quals afavoriran la posterior oxidació. El procés d'oxidació es realitza amb aire en contes d'oxigen per raons de seguretat, ja que aquest en condicions d'altres pressions pot reaccionar de manera violenta amb els greixos utilitzats a la reacció. Un cop s'han oxidat els olis amb el procés explicat anteriorment, el producte resultant de l'oxidació es fa reaccionar amb bisulfit sòdic en el que és la segona etapa del procés, coneguda com a sulfatació. A continuació el grup SO_3 del bisulfit sòdic s'adhereix a la cadena principal dels greixos formant així grups polars que conferiran al greix la capacitat de ser soluble en aigua

Al mateix temps, durant el procés inicial d'oxidació es produeixen reaccions de polimerització les quals donen lloc a la formació de dímers, oligòmers i polímers, que són estructures d'un alt pes molecular formades per enllaços C-C, -C-O-C, -C-O-O-C.

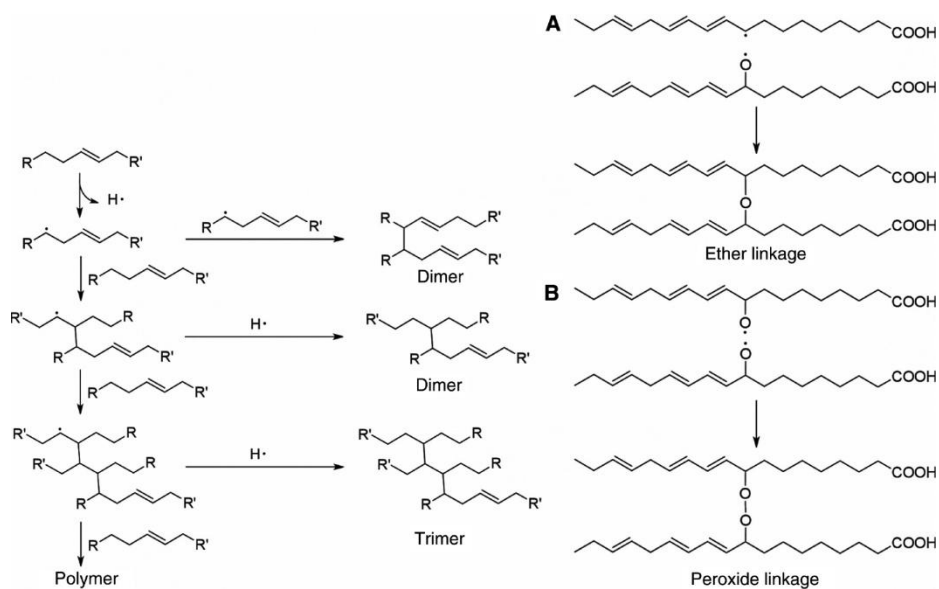
L'altre anàlisi que es realitza per tal de poder determinar en quin grau s'ha donat el procés de sulfatació és l'anàlisi del % de SO_3 que es troba en els productes de la reacció, ja que com s'ha explicat anteriorment és aquest grup el que s'uneix a la cadena principal dels greixos.

En aquesta il·lustració s'observa el mecanisme de la reacció, en un primer lloc s'oxida la cadena de triglicèrids per mitjà d'oxigen i es formen hidroperòxids i epòxids, que posteriorment afavoriran el procés d'oxidació. A continuació s'afegeix bisulfit sòdic que reaccionarà amb les cadenes de triglicèrids afegint grups SO_3 que conferiran polaritat a la cadena de greixos de manera que aquest producte podrà ser miscible en aigua i donar lloc a emulsions estables en medi aquós que de no ser per aquest procés de sulfatació no seria possible.



Il·lustració 4. Sulfatació i oxisulfatació (Luo et al., 2011)

Conforme va augmentant la formació de polímers, també augmenta la viscositat del greix ja que les molècules de les que està format augmenten el seu pes molecular. Per tant, una manera de monitoritzar aquesta reacció i el seu procés és anar mesurant la viscositat durant tot el procés ja que aquesta anirà variant en funció de com avança la reacció, així doncs es podrà aconseguir un control fiable de la reacció mitjançant aquest valor.



Il·lustració 5. Possibles reaccions de polimerització

Les propietats que obté un cuir tractat amb greix oxisulfitat són:

- La pell no es crema ni s'enfosqueix
- Augment de l'estabilitat de l'emulsió en presència d'àcids o sals d'aigües dures
- Confereix a la pell resistència a esforços físics
- Bona penetració del engreix a la pell
- Tacte molt tou
- Sensació de plenitud al tacte de la pell
- Bona lubricació interior
- Bon comportament en el procés d'abatanat

3.3 Formulacions dels engreixos

En funció de l'oli utilitzat (vegetal, animal...), del seu procés de transformació i de la seva formulació, l'engreix conferirà a la pell unes propietats o altres quan aquest s'apliqui.

Per exemple, el número d'insaturacions que contingui l'oli utilitzat a l'emulsió podrà tenir conseqüències directes en el resultat final del procés d'engreix, com per exemple una variació de la facilitat de penetració a l'interior de la pell. Així com en el comportament de l'oli a l'hora de formar el producte intermedi o la posterior emulsió amb els agents emulsionants i/o additius.

Per tant, en un primer moment és interessant saber amb quin tipus d'oli s'està treballant, quina proporció de cada àcid gras té per tal de poder predir el seu comportament en futures etapes del procés de producció de l'engreix o evitar que les impureses que hi puguin haver afectin al producte final.

3.4 Influència de l'engreix en la formació de Cr(VI)

La reacció dels lípids amb l'oxigen requereix d'una reacció radicalària, la qual està dividida en tres fases: inici, propagació, final.

És un procés exotèrmic, per tant la mesura de l'entalpia pot proporcionar informació de l'estat de la reacció. Es pot calcular l'oxidabilitat del greix amb la mesura del temps que tarda aquest en arribar a la màxima temperatura. (Manich et al., 2005)

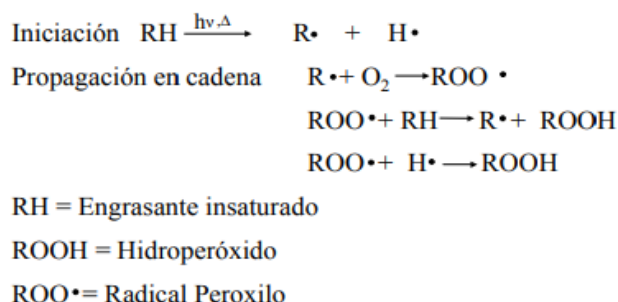
La pell un cop engreixada amb el pas del temps en contacte amb l'oxigen de l'atmosfera pot patir un procés d'auto-oxidació, gens beneficiós per la pell ja que pot afavorir la proliferació del crom hexavalent a la vegada que es pot deteriorar la pell i aparèixer un olor fort a ranci.

La reacció d'oxidació per mitjà dels radicals lliures té com a possibles catalitzadors la llum, els metalls de transició o les molècules d'aigua. Aquesta reacció s'inicia amb les restes de greix natural present a la pell que no s'han pogut eliminar durant l'etapa anterior de desengreix o amb l'engreix que s'utilitza.

És interessant realitzar controls a mostres de pell com pot ser la mesura de la temperatura de contracció. En el cas d'oxidar-se les fibres de col·lagen, es traduirà en una disminució del valor d'aquesta temperatura.

L'índex de iode també pot donar indicacions de com evolucionarà el greix respecte al procés d'oxidació, quan menor és aquest índex abans es produeix la reacció d'oxidació i per tant més susceptible serà a patir aquest procés. Aquest índex es basa en la quantitat d'insaturacions (dobles/triples enllaços) presents a l'oli.

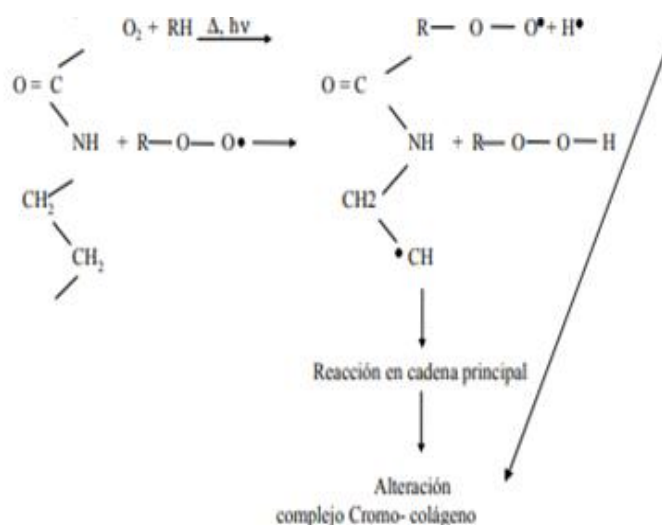
A continuació es mostra una imatge que explica el procés d'envelliment del cuir per mitjà de l'oxidació. Com es pot observar, és una reacció radicalària (reacció en cadena), iniciada pel contacte de la pell amb la llum solar i l'oxigen de l'atmosfera. (Segura & Izquierdo, 2000)



II·lustració 6. Mecanisme d'envelliment 1

En resum, la imatge mostra com es formen hidroperòxids que són els que oxiden els àcids grassos insaturats (els que presenten dobles enllaços) i així es formen aldehids entre d'altres compostos, que són els que provoquen tots els efectes negatius coneguts actualment derivats de l'oxidació: mala olor, engrogiment, etc.

Existeix la possibilitat de que el procés d'oxidació afecti directament a les fibres de col·lagen de la pell. A continuació es mostra com podria ser aquest mecanisme de reacció d'oxidació que presentaria (Segura & Izquierdo, 2000):



II·lustració 7. Mecanisme d'envelliment 2

En aquest cas el mecanisme que es mostra podria explicar com pot afectar aquest procés a l'adobament aplicat a la pell i la pèrdua de propietats en aquest sentit, ja que el crom conferia un conjunt de propietats gràcies a l'adobament que en el cas d'alterar-se aquest complex "crom-col·lagen" deixarien de ser-hi.

4. Anàlisi de Crom(VI)

4.1 Normativa actual sobre l'anàlisi de Cr(VI)

Actualment, hi ha dos mètodes per analitzar la presència de Cr(VI) en una pell ja adobada: per una banda, el mètode colorimètric de detecció de Cr(VI) (ISO 17075-1)(Iso et al., 2018a) i per l'altra es pot realitzar un anàlisi mitjançant cromatografia líquida, HPLC (ISO 17075-2)(Iso et al., 2018b), que és més precís i elimina el risc de falsos positius (SATRA, n.d.)

Els dos mètodes tenen el mateix punt de partida, es realitza una extracció del crom present a la mostra de pell mitjançant una dissolució que conté fosfats a un pH de 7.5/8. Es realitza en aquestes condicions perquè és la manera més adient de recrear l'entorn de la pell humana i els components que es troben a la seva superfície. En aquest cas, s'ha de controlar de manera acurada el pH de la dissolució per evitar un afavoriment de l'oxidació de Cr(III) a Cr(VI) de manera artificial, ja que llavors es podrien formar precipitats de crom hexavalent que podrien adulterar els resultats finals del test donant uns valors inferiors als esperats.

La solució extractiva és coneguda com a solució tampó, ja que aquesta resisteix les variacions del pH que poden provocar l'addició d'àcids o àlcalis així doncs mantenint el pH entre 7.5 i 8.

Afegir que en el cas de realitzar l'anàlisi per mitjà del mètode colorimètric es poden patir interferències amb el colorant propi de la pell i en aquest cas això es pot traduir en una possible alteració dels resultats finals, per tant es considera més fiable l'anàlisi per mitjà de l'HPLC. És per això que si s'utilitzen els dos anàlisis els resultats obtinguts pel mètode de la cromatografia prevalen als de l'altre mètode. En aquest TFG es treballarà per ambdós mètodes:

El mètode ISO 17075-1 i la variant ISO 17075-2 segueixen les mateixes instruccions fins arribar al procés de filtració, a continuació s'indiquen els passos a seguir de manera breu:

- Es pesen 2g de pell
- S'afegeixen 100mL de la solució extractiva
- Mantenir en agitació 3h a 100 r.p.m
- Filtrar

A partir d'aquí es diferencien els dos mètodes:

4.1.1 Mètode ISO 17075-1 (Iso et al., 2018a)

Amb aquest mètode el procés continuaria amb els següents passos:

- Decoloració de 10 mL de l'extracte per mitjà d'un cartutx i enrasar a 25 mL un matràs amb aigua destil·lada
- Transferir 10 mL a dos matrassos diferents, enrasar i deixar 15' en repòs
- Omplir una cubeta amb difenilcarbazida (indicador) i la dissolució i una altra només amb la dissolució
- Mesurar l'absorbància amb l'espectrofotòmetre UV-Visible a 540 nm

4.1.2 Mètode ISO 17075-2:(Iso et al., 2018b)

Un cop es realitzen els passos esmentats anteriorment (preparació de la solució extractiva i extracció), s'omple un vial amb aquest extracte i s'analitza mitjançant l'HPLC.

El contingut en crom pot variar amb el temps, per això es busca conèixer el potencial de generació de Cr(VI) que té cada mostra per mitjà de l'envelliment ("Ageing Test")

Aquest test es realitza mitjançant el mètode que especifica la norma ISO 10195:2018 (*New Chrome VI Heat Ageing Standard: ISO 10195:2018*, n.d.)

Es basa en escalfar a 80°C durant 24h la mostra a analitzar, refredar i posteriorment analitzar-la per mitjà d'un dels dos mètodes citats anteriorment (anàlisi colorimètric o cromatogràfic).

4.2 Kits de detecció de Cr(VI)

En aquest cas es tracta d'un anàlisi ràpid que es pot realitzar de manera senzilla en qualsevol entorn ja que requereix d'un material simple que tothom pot tenir al seu abast. És utilitzat "in situ" en les adoberies i/o en qualsevol empresa relacionada amb el sector ja que proporciona resultats fiables en quan a negatius, si no es detecta la presència de crom es pot assegurar que aquesta mostra analitzada no conté crom.

En el cas de detectar un positiu, es pot realitzar l'anàlisi mitjançant el mètode cromatogràfic, ja que és més fiable però alhora molt més costós econòmicament i en temps.

Un aspecte positiu d'aquests kits és que pot realitzar l'anàlisi personal sense formació concreta com a analista.

Per tal de realitzar l'anàlisi amb el kit s'han de seguir les següents instruccions:

- Mostreig.
- Envelliment segons la norma ISO 10195:2018.
- Refredament durant 30 minuts.
- Mantenir la mostra en agitació durant 1h.
- Decoloració de la mostra per evitar interferències.
- Mesura visual.

Un cop es realitza aquesta mesura es poden obtenir els resultats del contingut de crom que presenta la mostra analitzada i en funció d'aquests optar per realitzar una altra anàlisi per un altre mètode o donar per bo el lot analitzat.

4.2.1 Material necessari per l'ús del kit:

- Una balança amb una resolució de 0.01 g .
 - Forn de laboratori capaç de mantenir una temperatura estable de 80 ± 2 °C.
 - Agitador.
 - Aigua desionitzada.
 - $\text{H}_7\text{K}_2\text{O}_7\text{P}$ de grau analític.
 - H_3PO_4 del 10% de grau analític.
 - Solució extractiva(explicada a continuació)*.
 - Metanol de grau analític.
 - Kit VisoColor ECO Chromiukm(VI)(Font et al., 2018).
 - Ampolles de vidre de laboratori de 50 mL.
 - Xeringues de vidre de 10 mL.
 - Cartutxos de decoloració*.
 - Plaques de Petri.
- **Preparació de la solució extractiva:** Dissoldre 22.8 g de $\text{H}_7\text{K}_2\text{O}_7\text{P}$ en aigua desionitzada, afegir 4.55g de H_3PO_4 i enrasar a 1 L. Comprovar el pH(hauria de ser 8 ± 0.1). La solució extractiva té una vida útil d'una setmana si es manté a la nevera a una temperatura de 4 ± 1 °C).
- **Procés de decoloració:**

S'agafa una xeringa i a la part final d'aquesta s'adhereix un cartutx de decoloració. Un exemple de model de xeringa recomanat seria la col·lecció FORTUNA de la casa Sigma Aldrich (referència Z314358-1EA). El model del cartutx pot ser el model ExtraBond C18 de 500 mg de la casa Scharlau (referència C18500-00L).

Pel cartutx de decoloració es passen els següents líquids:

- 5 mL de metanol.
- 5 mL d'aigua destil·lada.
- 10 mL de solució extractiva.



Il·lustració 8. Cartutx de decoloració



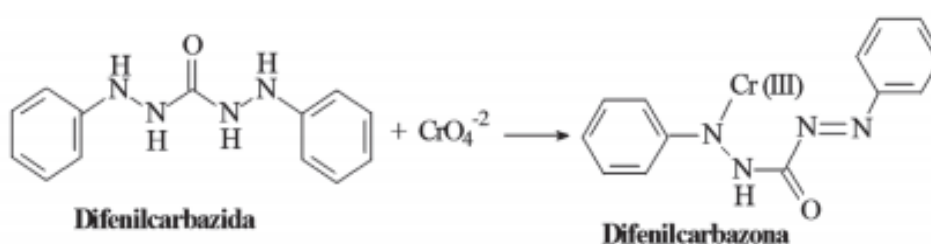
Il·lustració 9. Xeringues de vidre recomanades

Es posa el cartutx ja tractat en una nova xeringa i es transfereixen 10 mL de l'extracte, llavors es fa passar aquest líquid pel cartutx i es recullen els 5 mL inicials en el tub A (tub de referència) i els 5 mL restants al tub B (tub de mostra).

Si no s'ha donat una decoloració correcta es torna a repetir el procés, en cas de no tenir èxit es dona la prova com no concloent. (Font et al., 2018).

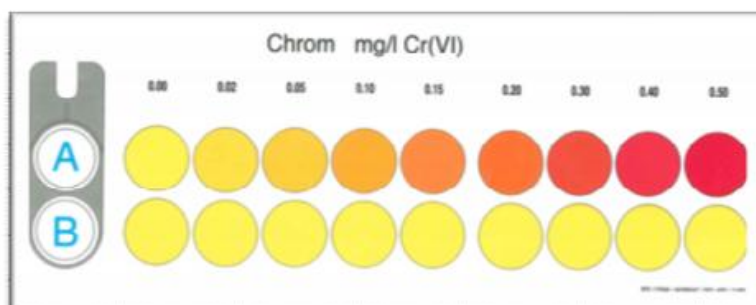
4.2.2 Procés de determinació:

La reacció que té lloc durant l'anàlisi és la de la difenilcarbazida amb el Cr(VI) en un pH àcid, en la qual la dissolució adquireix un color violeta, quan s'obté el complex anomenat difenilcarbazona que és el que s'analitza per mitjà de la comparació amb l'escala de colors i s'obté el resultat del contingut de Cr(VI) en ppm que té la mostra.



Il·lustració 10. Reacció de Cr(VI) amb difenilcarbàzida (Angelina Hormaza Anaguano, 2013)

La taula comparativa amb l'escala de colors és la següent. Un cop s'obté el número de la taula que correspon a la mostra es multiplica per 33.33* i s'obté la concentració en ppm de Cr(VI) que té la mostra. (Font, n.d.).



Il·lustració 11. Taula comparativa de mostres

*Aquest 33,3 és el número extret del factor de conversió necessari per obtenir com a resultat les ppm de Cr(VI) a la pell:

$$\frac{x \text{ mg Cr(VI)}}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{1 \text{ L dis}}{1000 \text{ mL dis}} \cdot \frac{50 \text{ mL dis}}{1.5 \text{ g mostra pell}} \cdot \frac{1000 \text{ g mostra pell}}{1 \text{ Kg mostra pell}} = 33.3 \cdot \frac{x \text{ mg Cr(VI)}}{1 \text{ Kg mostra pell}}$$

5.Part experimental

En aquesta part del treball es preparen, en una primera fase 3 mostres engreixades a partir de 3 olis (colza, peix i llard de porc) transformats per mitjà del tractament conegut com oxisulfitació, obtenint uns intermedis que serviren per formular productes finals comercials.

A part de realitzar una comparativa entre aquestes 3 matèries primeres utilitzades també es realitzarà un anàlisi de la importància dels elements “protectors” que s’afegeixin o no a les bases (se’n parlarà d’ells a continuació), que poden jugar un paper igual d’important o més en la qualitat de l’engreix.

En una segona fase, amb les bases A i B, que no estan protegides, es formularan 2 productes finals en els quals sí s’addicionarà l’element protector (antioxidant) durant el seu procés de formulació, per verificar la seva eficàcia quan s’addiciona, no en la pròpia base principal sinó en una etapa posterior que s’utilitza per formular el producte final (olis emulsionables, tensioactius, olis crus, auxiliars).

Les mostres es preparen a una empresa que fabrica productes pel sector adober, especialitzada en productes d’engreix.

Un cop finalitzat el procés d’engreix es realitza l’anàlisi del contingut de Cr(VI) de cada mostra, un cop han estat sotmeses a un procés d’envelliment. Cada referència correspon a una pell engreixada amb diferent intermedi d’origen natural, o amb el mateix engreix però petites variacions (com pot ser l’ús de les bases “protegides” o “desprotegides”).

També es valoren les propietats que presenta cada mostra (blanor, obertura de felpa, tacte, solidesa a la llum, plenitud i tacte de fons) amb una escala del 1 al 5 per mitjà d’un anàlisi visual i de tacte de cadascuna de les mostres.

5.1 Aplicació intermedis oxisulfitats d’origen natural

Tal i com s’ha comentat a l’apartat 3, els productes d’engreix realitzats a partir de matèria prima natural provenen de greixos i olis presents a la natura com els olis animals o els vegetals. Aquestes substàncies estan formades per triglicèrids, una unió de cadenes d’àcids grassos i glicerina.

Les matèries primeres poden estar presents en forma de greix o d’oli. La diferència radica en el punt de fusió (els greixos a temperatura ambient són sòlids i els olis són líquids), ja que en termes químics tenen la mateixa composició.

En la primera part experimental d’aquest treball, s’utilitzaran els següents tipus d’engreixos i en diferents concentracions:

- Assaig engreix A: 4% Base oli de peix sulfitat (“desprotegit”).
- Assaig engreix B: 4% Base oli vegetal sulfitat (“desprotegit”).
- Assaig engreix C: 4% Base oli de llard de porc sulfitat (“protegit”).

Com es pot observar hi ha diferències molt significatives en quan a la procedència de les matèries primeres utilitzades per al procés de formació dels intermedis utilitzats. Hi ha greixos d'origen animal (peix i llard de porc) i d'origen vegetal (oli de colza).

L'assaig C serà el que s'anomena una "base protegida", és a dir ha estat formulada afegint-hi els productes antioxidants adequats (informació industrial de caràcter confidencial) que autoprotegeix dels fenòmens d'oxidació i implica a un important reforç per la posterior formulació dels productes elaborats amb aquesta base.

És molt important conèixer la presència o no d'auxiliars de protecció (antioxidants) en qualsevol base que es faci servir per formular així com considerar la seva addició com a additiu en fases posteriors de formulació que puguin compensar la seva mancança en fases inicials (bases).

A continuació es mostra la formulació utilitzada pel procés de tractament realitzat a les pells que inclou les etapes de rehumectació, recromat, neutralització i engreix. Totes les mostres analitzades han estat preparades seguint les instruccions de temps i quantitats mostrades a continuació:

PROCÉS	%	PRODUCTE	Temperatura (°C)	Temps (Minuts)	pH / Observacions
Rehumectació	300	Aigua	35		
	0.5	Tensioactiu no iònic			
	0.2	HCOOH (1:10)		45	Buidar bany, rentar
Recromat	100	Agua	35		
	0.2	HCOOH (1:10)		10	pH 3.5
	4.0	Sal de crom 33% Bas.		90	
	1.0	NaCOOH		30	pH 3.9-4.0
					Buidar bany, rentar
Neutralització	150	Aigua	35		
	2.0	NaCOOH		20	
	2.0	NaHCO ₃ (1:10)		90	pH 6.5
					Buidar bany, rentar
Engreix	150	Agua	60		
	X	ENGREIX(*)			
	1.0	Tensioactiu aniònic		60	
	1.0	HCOOH (1:10)		20	
	1.0	HCOOH (1:10)		20	
	1.0	HCOOH (1:10)		20	pH 3.6-3.7
					Buidar bany, rentar
		Repòs en cavallet			
		Secat al aire			
		ENGREIX (*)			
	REF.A	4% Base oli de peix sulfitat			
	REF.B	4% Base oli vegetal sulfitat			
	REF.C	4% Base oli de llard de porc sulfitat			

Taula 6. Fórmula del procés utilitzat en les mostres A,B,C

5.2 Determinació de Cr(VI) en assaigs A,B i C

Un cop obtingudes les mostres es vol estudiar la possible formació de Cr (VI) en elles per establir una relació amb el tipus de greix o tractament utilitzat. Per fer-ho una porció de cada mostra s'envellirà segons la norma ISO 10195:2018 i es determinarà la concentració de Cr (VI) amb l'anàlisi que descriuen les normes ISO 17075-1 i ISO 17075-2.

Es realitza l'anàlisi de Cr(VI) de les 3 mostres (A,B i C) després d'haver patit un procés d'envelliment de 24h a 80°C. El procediment d'envelliment serà el següent:

Es retallen 75g de cada mostra de pell i aquests es tallen en trossos de 1.5-2 cm² de mida.

Aquests trossos a analitzar es posaran en una safata de vidre estesos evitant que s'apilin o es toquin entre ells, així s'assegura que al realitzar el procés d'envelliment aquest sigui uniforme per a tots els retalls.

Un cop es realitza el procés d'envelliment es deixa 60±1 min a temperatura ambient (23±2°C i 50±5% d'humitat relativa) per tal de refredar les mostres i el recipient.

Un cop passat aquest temps, es realitza l'anàlisi de Cr(VI) de les mostres per mitjà dels mètodes descrits (apartat 4). Els resultats són els següents:

		ISO 17075-1	ISO 17075-2
		Després d' "ageing"	Després d' "ageing"
		[mg/kg Cr(VI)]	[mg/kg Cr(VI)]
ASSAIG ENGREIX A	4% Base oli de peix sulfitat	14.7	24.2
ASSAIG ENGREIX B	4% Base oli vegetal sulfitat	15.6	26.8
ASSAIG ENGREIX C	4% Base oli de llard de porc sulfitat	< 3	< 3

Taula 7. Anàlisi de Cr(VI) en assaigs A,B i C

5.2.1 Valoració dels resultats:

Com s'ha esmentat amb anterioritat, no tots els engreixos han seguit el mateix "modus operandi", alguns han estat formulats sense les mesures de protecció recomanades per a un engreix natural.

- Engreix A: base natural concentrada desprotegida
- Engreix B: base natural concentrada desprotegida
- Engreix C: base natural concentrada protegida

En primera instància cal destacar les diferències significatives que s'observen entre els resultats obtinguts per un mètode i l'altre a la mateixa mostra. Les diferències arriben a ser de prop d'un 40% més de crom per mitjà de l'anàlisi amb HPLC. Com s'ha esmentat anteriorment té prioritat l'anàlisi amb HPLC ja que és un mètode molt més exacte que la seva alternativa.

En aquest cas s'observa com les bases "desprotegides" (sense productes antioxidants afegits), A i B, presenten resultats entre 5 i 9 vegades superiors a la concentració màxima permesa de Cr(VI) en un article, 3 ppm (COMISIÓN EUROPEA, 2014). Per tant, en el cas de voler utilitzar un engreix amb base natural s'ha de tenir cura a l'hora de formular ja que si no té els elements necessaris per a "protegir" la base (productes antioxidants) a posteriori s'observaran resultats molt negatius com pot ser la formació de Cr(VI) i l'article en qüestió no es podrà comercialitzar.

Com és lògic, engreixos d'origen natural molt concentrats ja transformats sense la adequada protecció dels productes antioxidants, poden donar lloc a la formació de Cr(VI) a la pell, degut a la presència d'insaturacions a les seves cadenes grasses.

Durant el procés de transformació dels olis i greixos, en aquest cas mitjançant un procés d'oxisulfatació, es modifica la presència d'insaturacions i la seva solubilitat, millorant-ne la penetració en la pell. Aquest aspecte és molt important donat que gràcies a tenir una bona penetració, les fibres de col·lagen podran estar ben lubricades i així s'aconsegueix l'efecte buscat amb l'engreix, la pell serà més resistent als esforços mecànics, al desgast propi del pas del temps, i presentarà un tacte més suau que millorarà a més l'aspecte visual de la pell.

Si una base concentrada (gran percentatge de greix respecte a la composició total) d'origen natural està adequadament protegida, no permetrà desenvolupar la presència de Crom VI a la pell. En el cas que no estiguin protegides, una adequada formulació pot compensar aquesta desprotecció, de forma que s'asseguri el compliment de la legislació.

Per refermar aquesta hipòtesi, es formulen adequadament dos productes finals (engreixos D i E) amb les dues bases naturals que sí han donat Cr(VI).

5.3 Determinació Cr(VI) en assaigs D i E

En aquest estudi es segueix el mateix procediment descrit a l'apartat 5.2.

PROCÉS	%	PRODUCTE	Temperatura (°C)	Temps (Minuts)	pH / Observacions
Rehumectació	300	Aigua	35		
	0.5	Tensioactiu no iònic			
	0.2	HCOOH (1:10)		45	Buidar bany, rentar
Recromat	100	Agua	35		
	0.2	HCOOH (1:10)		10	pH 3.5
	4.0	Sal de crom 33% Bas.		90	
	1.0	NaCOOH		30	pH 3.9-4.0 Buidar bany, rentar
Neutralització	150	Aigua	35		
	2.0	NaCOOH		20	
	2.0	NaHCO ₃ (1:10)		90	pH 6.5 Buidar bany, rentar
Engreix	150	Agua	60		
	X ENGREIX(*)				
	1.0	Tensioactiu aniònic		60	
	1.0	HCOOH (1:10)		20	
	1.0	HCOOH (1:10)		20	
	1.0	HCOOH (1:10)		20	pH 3.6-3.7 Buidar bany, rentar
	Repòs en cavallet				
	Secat al aire				
	ENGREIX (*)				
	REF.D	8% Producte formulat amb base oli vegetal sulfat			
	REF.E	8%Producte formulat amb base oli de peix sulfat			

Taula 8. Fórmula del procés utilitzat en les mostres D,E

Un cop obtingudes les pells segons la formulació anterior, es realitza el procés d'envelliment de la pell i es determina el crom VI pels dos mètodes oficials. Els resultats es mostren a continuació.

		Després d' "ageing"	Després d' "ageing"
		[mg/kg Cr(VI)]	[mg/kg Cr(VI)]
ASSAIG ENGREIX D	8% Producte formulat amb base oli vegetal sulfat	< 3	< 3
ASSAIG ENGREIX E	8%Producte formulat amb base oli de peix sulfat	<3	<3

Taula 9. Anàlisi de Cr(VI) en assaigs D i E

Si es comparen aquests resultats amb els valors obtinguts de les bases “desprotegides” on s’ha seguit el mateix mètode d’operació es confirma la hipòtesi de que encara que s’estigui utilitzant una base que no estigui protegida de fons, si es prenen les mesures adequades durant la formulació final del producte tampoc es dona lloc a la generació de Cr(VI) a la pell.

		ISO 17075-1	ISO 17075-2
		Després d' "ageing"	Després d' "ageing"
		[mg/kg Cr(VI)]	[mg/kg Cr(VI)]
ASSAIG ENGREIX A	4% Base oli de peix sulfitat	14.7	24.2
ASSAIG ENGREIX B	4% Base oli vegetal sulfitat	15.6	26.8
ASSAIG ENGREIX D	8% Producte formulat amb base oli vegetal sulfitat	< 3	< 3
ASSAIG ENGREIX E	8%Producte formulat amb base oli de peix sulfitat	<3	<3

Taula 10. Anàlisi de Cr(VI) en assaigs A,B,D,E

5.3.1 Valoració dels resultats

L’estudi en aquest apartat radica en la importància de les substàncies antioxidants i el pes que tenen a l’hora d’evitar el desenvolupament de Cr(VI) en un producte ja engreixat.

Com es pot comprovar en els resultats de formació de Cr(VI) en les pells dels assaigs D i E, mitjançant els dos mètodes estandarditzats, un cop s’ha formulat adequadament el producte de engreix final, s’obtenen uns valors per sota dels límits legals actuals, assegurant el compliment de la legislació europea relativa a la formació de Crom VI, tot i forçar-ne la seva formació a través d’un procediment d’envelliment previ.

En aquest cas, es conclou que es pot utilitzar un 8% de producte protegit amb productes antioxidants i obtenir concentracions de Cr(VI) inferiors al que marca la legislació actual.

A l’hora d’escollir un engreix per a utilitzar entre les diferents opcions que es presenten, l’elecció també anirà marcada per les propietats que es volen conferir a l’article. Cada engreix, vegetal o animal, aportarà a la pell més o menys soltesa de flor, més gruix i consistència a la pell, un tacte més o menys suau. Aquestes són les propietats que es valoraran en el següent apartat.

5.4 Avaluació de les propietats de la pell

A continuació es mostra una taula amb els diferents aspectes a valorar i comparar entre les tres mostres de pell formulades, corresponents als assaigs A,B i C.

Les propietats avaluades són les següents:

Blanor: es basa en la percepció de si la pell és tova o no quan es toca, en definitiva sobre si és rígida i dura o s'enfonsa el dit quan es toca.

Obertura de la felpa: aquest concepte té relació amb el comportament de la pell un cop es rebrega amb les mans, si és rígida o si pel contrari es deixa deformar sense oposar cap resistència.

Tacte: en aquest cas es basa en la percepció al passar els dits, sent un valor pròxim a 5 un tacte amb molta suavitat i sent 1 un tacte extremadament rugós.

Solidesa a la llum: explica el color groc que desenvolupen aquelles pells on el crom present s'ha oxidat amb un grau major o menor, quan més tonalitat groga tingui, pitjor solidesa a la llum tindrà i lògicament pitjor resultat a aquest test.

Plenitud: en el moment que s'agafa la pell es nota si és una pell plena, amb gruix i sensació de tenir cos. Així doncs, una pell amb un valor pròxim a 5 tindrà cos, gruix i per lògica més pes amb les mateixes dimensions que les altres.

Tacte de fons: quan s'agafa la pell per dos extrems, i aquesta penjarà més o menys. Quan està molt engreixada, les fibres estan molt lubricades i la pell penjarà en gran mesura, per tant obtindrà una valoració pròxima a 5. En canvi, si la pell no "cau" tant tindrà un valor més proper a 1. Un altre cop, es relaciona amb la rigidesa d'aquesta i per tant, amb un engreix pobre.

L'avaluació es realitza amb una valoració numèrica de cada aspecte amb valors que van del 1 al 5, sent 1 un resultat molt pobre i 5 un resultat excel·lent. I es mostren a la següent taula:

	Pell A	Pell B	Pell C
Blanor	3.5	3	3
Obertura de la felpa	3	3	2.5
Tacte	4	3.5	2.5
Solidesa a la llum	4	2.5	2.5
Plenitud	3.5	4	3
Tacte de fons	3.5	3	3

Taula 11. Avaluació de les propietats de les pells

En el cas de la pell A, obtinguda amb base d'oli de peix, s'observa una pell caiguda i amb un tacte molt suau. En general presenta els millors resultats de les tres variants tot i que és la pell que té major "engroguiment" la qual cosa es tradueix en una major possibilitat d'obtenir quantitats de crom hexavalent. Aquest aspecte, si es formula correctament l'engreix amb l'ús de substàncies antioxidants es podria evitar com es mostra als resultats dels anàlisis (taules 7,8 i 9).

La pell B, preparada amb base d'oli de colza, destaca per la plenitud que mostra i en general presenta unes característiques acceptables no presentar un "engroguiment" tan notable com el cas de la mostra engreixada amb la base d'oli de peix. En definitiva es podria definir com una pell amb cos, un tacte no molt suau i amb una mica de rigidesa.

Finalment, la pell C, amb base de llard de porc, presenta unes propietats menys favorables en comparació amb les altres dues si es busca un article amb blanor i una pell "caiguda". Aquest engreix seria adequat per realitzar un article per calçat, on es busquen engreixos que donin lloc a productes rígids, amb poc cos i una pell poc caiguda. La part de l'"engroguiment" relacionat amb la possible presència de crom hexavalent queda ben controlada com s'ha demostrat amb els resultats de l'anàlisi inicial de Cr(VI) (taula 8) on els valors mostren uns nivells inferiors a les exigències legislatives actuals.

6. Conclusions

Com s'ha observat en la part experimental, els engreixos elaborats a partir de greixos provinents de fonts naturals si no contenen cap tipus de substància antioxidant dins la seva formulació, els anàlisis de Cr(VI) mostren resultats elevats molt per sobre de les exigències legislatives.

En canvi, si s'elabora el producte de manera correcta, afegint components antioxidants i realitzant adequadament el procés de tractament, s'obté un producte que funciona amb garanties sigui quin sigui el seu origen, tant vegetal com animal. Per tant, els engreixos fets a partir de matèria prima d'origen natural són una alternativa que funciona positivament durant el procés d'engreix per evitar la formació posterior de Cr(VI).

En quant a la pell i les propietats que aquesta obté per mitjà de l'engreix s'observa un augment de la blenor, així com un tacte més suau i un augment del gruix d'aquesta (més "cos"). Tot i que hi ha alguns engreixos que poden conferir un altre tipus de propietats a les pells la majoria apunten en aquesta direcció, així doncs com a conseqüència de l'engreix les pells presenten una millor resistència als assaigs físics la qual cosa es tradueix en un comportament més favorable amb el pas del temps en quant a la resistència als esforços generats durant els anys d'ús del producte.

En el cas de que no s'apliquessin els engreixos, els articles serien molt més febles i rígids. El fet d'aplicar engreixos naturals també afavoreix aquests aspectes ja que amb els engreixos elaborats a partir de components sintètics no es poden aconseguir uns resultats tan favorables en quan a tacte i soltesa de flor.

En definitiva, el mercat dels productes per a les adoberies està en una evolució constant per tal de satisfer les necessitats dels clients que en molts casos varien en funció de la legislació actual, la qual cada cop és més restrictiva en l'apartat ambiental i en el de seguretat i salut, on el crom hexavalent és un dels problemes que més preocupa a tot el sector, però el crom és actualment impossible de substituir com a producte "estrella" per a adobar les pells. És per això que hi ha una recerca constant d'alternatives que puguin disminuir més la possible formació de quantitats de crom hexavalent a la pell.

7. Bibliografia

- Ácidos grasos. (n.d.). Retrieved July 12, 2020, from <http://biomodel.uah.es/model2/lip/acgr.htm>
- Angelina Hormaza Anaguano Gloria María Doria Herrera, P. A. P. O. (2013). Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente – Cr (VI). *Producción + Limpia*, 8(2), 9–20.
- BASF. (1985). *Vadémecum para el técnico en curtición*. BASF.
- COMISIÓN EUROPEA. (2014). Reglamento (UE) no 301/2014 de la Comisión, de 25 de marzo de 2014. *Diario Oficial de La Union Europea*, 4, 1–3. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0301&from=EN>
- Cueronet. (n.d.). *El Piquelado*. Retrieved May 20, 2020, from <https://www.biblioteca.org.ar/libros/cueros/piquelado.htm>
- Font, J. (n.d.). *Test to detect the propensity of leather to the formation of Cr (VI). Operating Procedure . LeatherKit _ Cr6*. Vi, 1–9.
- Font, J., Bacardit, M., Pascual, N., Cuadros, R., & Izquierdo, F. (2018). A simple test to determine the propensity of a sample of leather to the formation of chromium(VI). *Journal of the American Leather Chemists Association*, 113(2), 65–71.
- Iso, U., Del, E., & Iso, D. U. (2018a). *Norma Española Cuero Determinación química del contenido en cromo (VI) Parte 1 : Método colorimétrico*. Vi.
- Iso, U., Del, E., & Iso, D. U. (2018b). *Norma Española Cuero Determinación química del contenido en cromo (VI) Parte 2 : Método cromatográfico*. Vi.
- Jansen, M., Nuyens, F., Buyse, J., Leleu, S., & Van Campenhout, L. (2015). Interaction between fat type and lysolecithin supplementation in broiler feeds. *Poultry Science*, 94. <https://doi.org/10.3382/ps/pev181>
- Kalyanaraman, C., Kanchinadham, S. B. K., Vidya Devi, L., Porselvam, S., & Rao, J. R. (2012). Combined advanced oxidation processes and aerobic biological treatment for synthetic fatliquor used in tanneries. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(50), 16171–16181. <https://doi.org/10.1021/ie301904g>
- Leather international. (2001, March 5). *How to avoid Cr (VI) formation in leathers? - Leather International*. <http://www.leathermag.com/features/featurehow-to-avoid-cr-vi-formation-in-leathers/>
- Luo, Z., Xia, C., Fan, H., Chen, X., & Peng, B. (2011). The biodegradabilities of different oil-based fatliquors. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(7), 1029–1036. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1749-9>
- Manich, A. M., Cuadros, S., Cot, J., Carilla, J., & Marsal, A. (2005). Determination of oxidation parameters of fatliquored leather by DSC. *Thermochimica Acta*, 429(2), 205–211. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.10.007>
- Morera, J. . (2002). *Química Técnica de Curtición* (1st ed.). Igualada, Consorci Escola Tècnica.

- New Chrome VI Heat Ageing Standard: ISO 10195:2018*. (n.d.). Retrieved July 10, 2020, from <https://www.bcleathertech.com/news/new-chrome-vi-heat-ageing-standard-iso-10195-2018>
- Nkwor, A. N., & Ukoha, P. O. (2020). Evaluation of the leather fatliquoring potential of sulphonated Afzelia africana aril cap oil. *Heliyon*, 6(1), e03009. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03009>
- Prado Pasos, L. A. (2020). CUERONET-ELABORACIÓN DE ACEITE PARA EL ENGRASE DEL CUERO. http://www.cueronet.com/tecnic/elaboracion_aceite.htm
- Rinaldi, L. (2017). Oxidative polymerization of waste cooking oil with air under hydrodynamic cavitation. *Green Process Synth*, 6(4). <https://www.degruyter.com/view/journals/gps/6/4/article-p425.xml>
- Saranya, R., Tamil Selvi, A., Jayapriya, J., & Aravindhan, R. (2020). Synthesis of Fat Liquor Through Fish Waste Valorization, Characterization and Applications in Tannery Industry. *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00944-3>
- SATRA. (n.d.). *Chromium VI test method updated*. Retrieved May 21, 2020, from <https://www.satra.com/bulletin/article.php?id=1828>
- Segura, R., & Izquierdo, F. (2000). *Prevención del envejecimiento del cuero*.
- Tegtmeyer, D., & Kleban, M. (2014). *Investigación sobre cromo y cuero: un enfoque equilibrado de datos y hechos científicos*. 14/03. <http://lederpiel.com/investigacion-sobre-cromo-y-cuero/>